

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT
2011 South Clark Place Room
CP2/5C24
Arlington, VA 22202
ETATS-UNIS D'AMERIQUE
en sa qualité d'office élu

Date d'expédition (jour/mois/année) 17 avril 2001 (17.04.01)	
Demande internationale no PCT/FR00/02265	Référence du dossier du déposant ou du mandataire TS/fo-AM1518
Date du dépôt international (jour/mois/année) 07 août 2000 (07.08.00)	Date de priorité (jour/mois/année) 12 août 1999 (12.08.99)
Déposant GANCET, Christian etc	

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:

☒ dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

28 février 2001 (28.02.01)

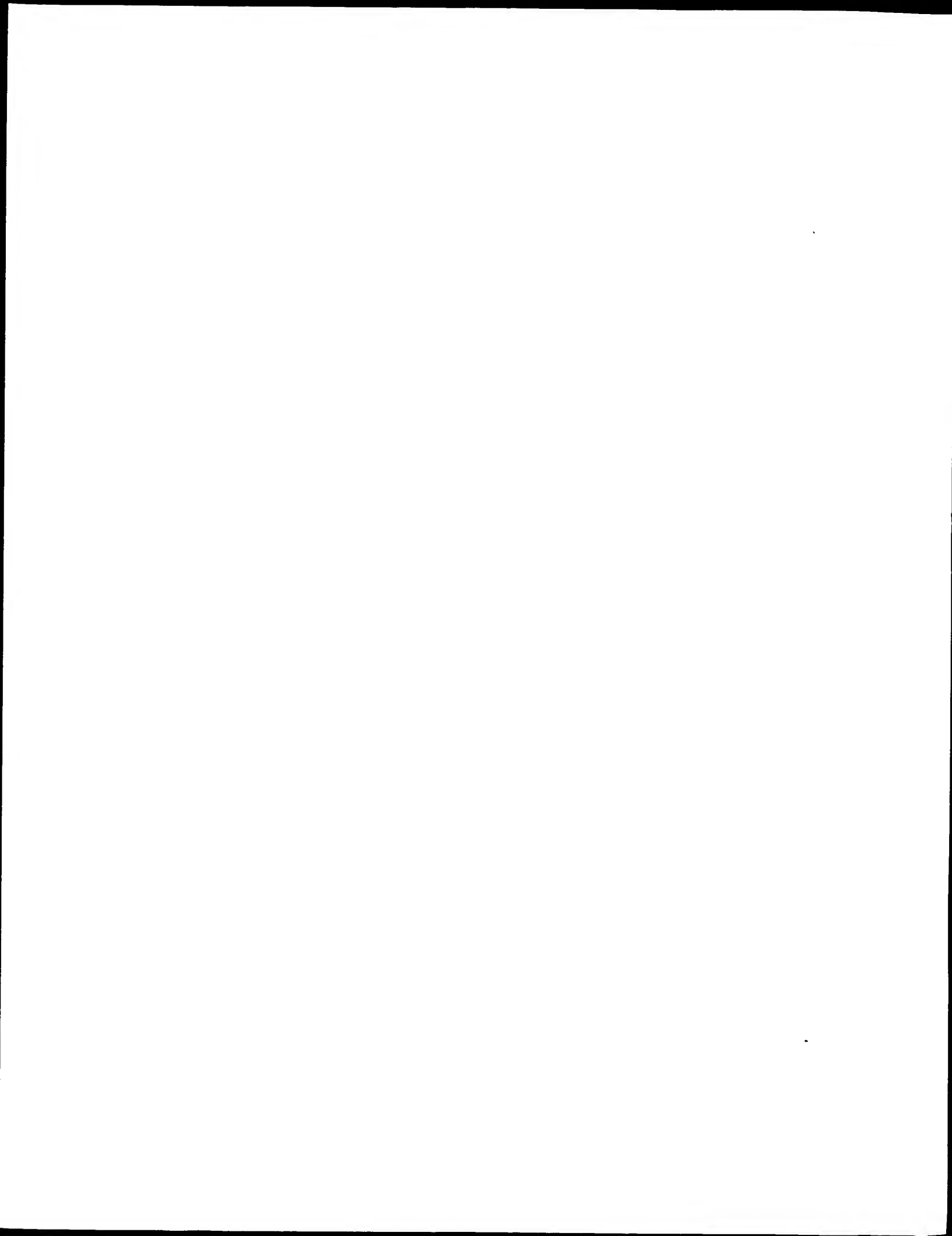
☐ dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection ☒ a été faite

☐ n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse no de télécopieur: (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé Kiwa Mpay no de téléphone: (41-22) 338.83.38
--	---



10/049377-
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

6

Applicant's or agent's file reference TS/fo-AM1518	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/FR00/02265	International filing date (day/month/year) 07 August 2000 (07.08.00)	Priority date (day/month/year) 12 August 1999 (12.08.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08F 20/04		
Applicant ATOFINA		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>5</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input checked="" type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>

Date of submission of the demand 28 February 2001 (28.02.01)	Date of completion of this report 16 August 2001 (16.08.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR00/02265

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-11, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages _____, filed with the letter of _____,
pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. 1-11, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. _____, filed with the letter of _____,
Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR00/02265

III. Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability

The questions whether the claimed invention appears to be novel, to involve an inventive step (to be non obvious), or to be industrially applicable have not been examined in respect of:

- ☐ the entire international application.
- ☒ claims Nos. 11

because:

- ☐ the said international application, or the said claims Nos. _____
relate to the following subject matter which does not require an international preliminary examination (*specify*):

- ☐ the description, claims or drawings (*indicate particular elements below*) or said claims Nos. _____
are so unclear that no meaningful opinion could be formed (*specify*):

- ☒ the claims, or said claims Nos. 11 are so inadequately supported
by the description that no meaningful opinion could be formed.

- ☐ no international search report has been established for said claims Nos. _____.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR 00/02265

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-10	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-10	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-10	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

The documents cited in the international search report are numbered as follows:

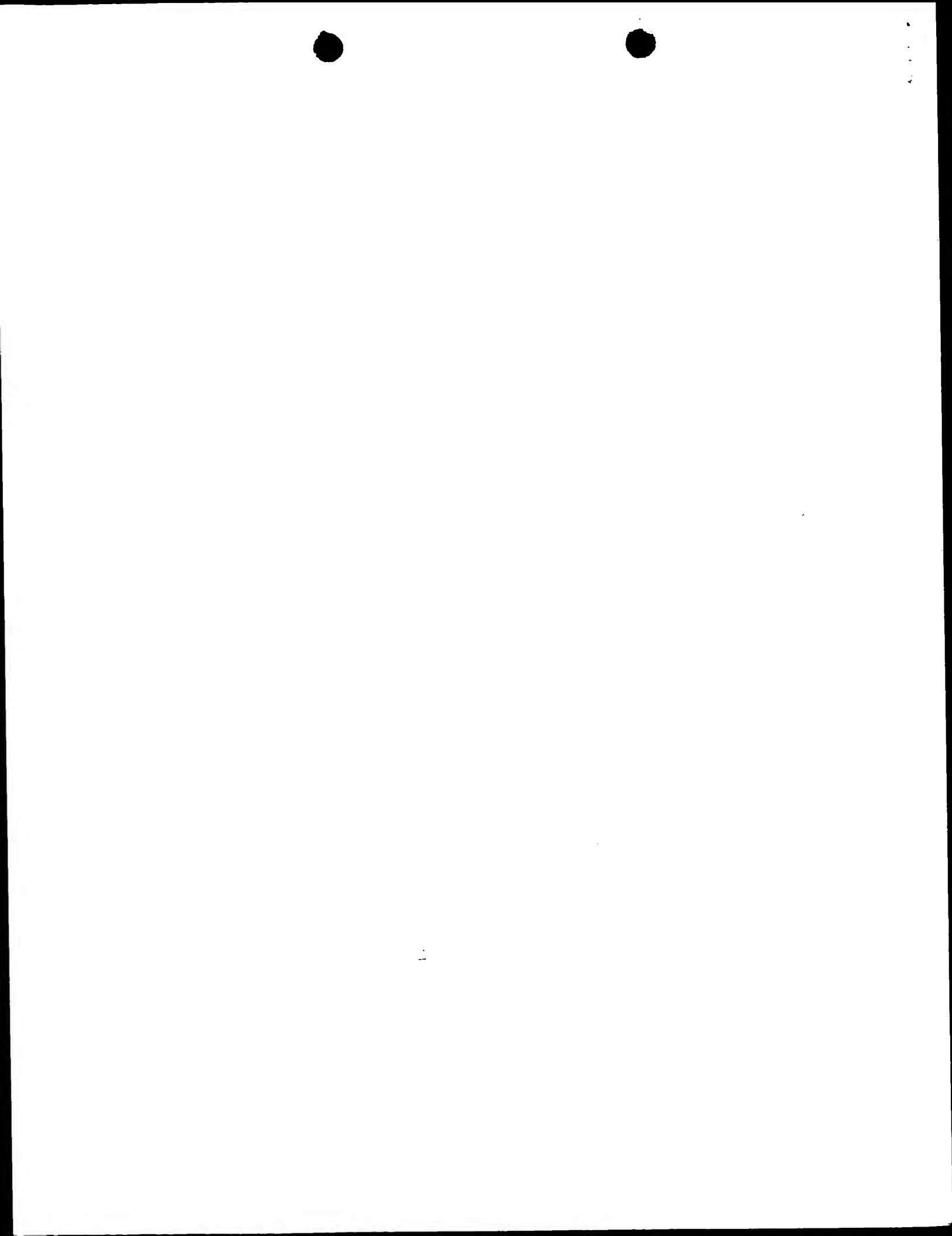
D1: WO-A-9855576

D2: EP-A-0250896

Based on the content of the description for interpreting the wording and determining the actual scope of independent Claim 1, it appears that the subject matter of said claim is not disclosed in documents D1 and D2 and cannot obviously be derived from the content and the teaching of any one of said documents or from the combination thereof (PCT Article 33(2) and (3)).

Indeed, none of said documents discloses or suggests using a multi-purpose transfer agent such as those used in the present application.

Claims 2 to 9 are directly or indirectly dependent on Claim 1 and therefore also satisfy, as such, the PCT requirements of novelty and inventive step.



POLYACRYLATES BIODEGRADABLES POUR LA DETERGENCE

L'invention se rapporte au domaine de la détergence et en particulier aux compositions détergentes biodégradables. Elle décrit plus particulièrement des polymères biodégradables contenant des branches à base de polyacrylates.

De manière générale, les compositions détergentes font intervenir un certain nombre de produits chimiques. Ceux-ci doivent être biodégradables pour ne pas nuire à l'environnement. Traditionnellement, les compositions détergentes et les agents de nettoyage contiennent des phosphates. Ceux-ci sont très efficaces et relativement non toxiques, cependant ils provoquent l'eutrophisation des milieux aquatiques naturels.

Les phosphates ont été en partie remplacés dans les formulations pour la détergence par des polymères tels que les polyacides acryliques ou les copolymères à base d'acide acrylique et d'anhydride maléique.

Bien que les polyacrylates utilisés actuellement ne posent pas ce problème, leur absence de biodégradabilité rapide provoque une accumulation dans le milieu naturel (Swift, polymer Degradation and Stability 45, 215 - 231, 1994).

On ne connaît pas de toxicité associée à priori à ces polymères, mais leur effet à long terme est incertain, et cette incertitude a contribué à la mise en place de nombreux travaux de recherche destinés à améliorer leur biodégradabilité.

Il est clairement établi que les polymères hydrophiles, comme l'alcool polyvinylique sont rapidement dégradés par les micro-organismes (Macromol. Chem. Phys. 196, 3437, 1995). Il est également connu que les polyacides acryliques de masse moyenne en poids inférieur à 1000 présentent une meilleure biodégradabilité que leurs homologues supérieurs (Swift, Ecological Assesment of Polymer 15, 291 - 306, 1997).

EP 0497611 décrit la préparation de terpolymères biodégradables et des compositions les contenant. Ces terpolymères sont à base d'acétate de vinyle, d'acide acrylique et d'anhydride maléique. Ils présentent des masses moyennes en poids inférieurs à 20 000.

US 5318719 décrit une nouvelle classe de matériaux biodégradables basée sur le greffage de polymères contenant des fonctions acides sur un support biodégradable à base de polyoxyalkylène.

D'autres travaux indiquent que les chaînes comportant des hétéroatomes sont plus facilement dégradées que les chaînes carbonées. Ainsi, US 4923941 décrit des copolymères biodégradables contenant des fonctions acides carboxyliques et des hétérocycles, ainsi que les compositions de détergents les contenant.

La demanderesse a maintenant trouvé une solution efficace de préparation de polymères biodégradables pour la détergence.

Ces polymères biodégradables constituant l'un des objets de l'invention sont constitués par des polymères acryliques hydrophiles porteurs de fonctions carboxyliques, dont la structure est caractérisée par un coeur biodégradable (A) auquel sont rattachées au moins deux chaînes polycarboxyliques (B) par des liaisons (C) dégradables par hydrolyse ou par coupure oxydative. Ces polymères sont également caractérisés par le fait que chaque chaîne polycarboxylique a un degré de polymérisation lui conférant une bonne biodégradabilité, et conférant à l'ensemble de bonnes propriétés fonctionnelles vis-à-vis de la composition détergente.

Ces structures jouent donc leur rôle de "builder" pendant la durée d'un cycle de détergence, mais du fait du pH élevé du milieu lessiviel, subissent progressivement une hydrolyse alcaline de leurs fonctions hydrolysables (C), qui libère les polymères acryliques (B). La partie résiduelle éventuellement non-hydrolysée, subira dans un deuxième temps une hydrolyse enzymatique par les estérases ou les protéases bactériennes, actives dans le milieu naturel. In fine, seul subsistera le coeur, facilement biodégradable, et les polymères (B) dont la faible masse moléculaire autorisera une rapide dégradabilité.

Les polymères de l'invention répondent à la structure générale suivante :

Coeur (A)—[liaison sécable (C)—X—polymère acrylique hydrophile (B)]_n

Dans laquelle n est un nombre entier compris entre 2 et 10, X est un atome bivalent tel que le soufre.

Le cœur A selon l'invention est généralement une molécule biodégradable ramifiée ou pouvant donner naissance à au moins deux ramifications, choisies dans le groupe contenant le pentaérythritol, le triméthylol propane, l'éthylène glycol.

5 Le polymère B est soit un polyacide acrylique, soit un polymère contenant l'acide acrylique et au moins un monomère choisi dans le groupe contenant : les monomères carboxyliques insaturés autres que l'acide acrylique, l'anhydride maléique, les monomères vinyliques ou acryliques ou les monomères diéniques tels que l'isoprène ou le butadiène.

10 B a généralement une masse moyenne en poids comprise entre 100 et 2000.

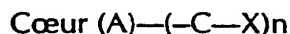
La fonction C liant le polymère B au cœur biodégradable est une liaison fragile hydrolysable par voie alcaline ou enzymatique telle qu'une liaison ester, amide, thioester ou thioamide ou sécable par oxydation chimique ou
15 biologique telle qu'une double ou triple liaison.

Les polymères biodégradables de l'invention peuvent être préparés de différentes manières. Avantagusement ils sont préparés de la manière suivante :

On prépare dans un premier temps la séquence B—X en prenant garde à
20 la terminer avec une fonction réactive, par polymérisation radicalaire du (ou des) monomère(s)

en présence d'un agent de transfert réactif, en l'occurrence un mercaptan. Ensuite, on fait réagir la séquence fonctionnalisée avec le cœur A. Les quantités respectives en A et B sont définies de manière à avoir le nombre de branches
25 souhaitées.

Une autre variante de synthèse consiste à modifier dans un premier temps le cœur de manière à préparer :



et à polymériser ensuite le (ou les) monomère(s) de façon à former
30 directement le polymère B sur le cœur biodégradable.

Les exemples décrits plus loin illustrent parfaitement le mode de préparation des polymères biodégradables de l'invention.

La biodégradabilité des polymères préparés est évaluée de la manière suivante :

Evaluation de la dégradabilité et des propriétés des polymères.

L'évaluation du niveau de dégradation obtenue est faite par chromatographie liquide dans les conditions suivantes :

Colonne	:	TSK 3000 Tosohaas
Eluant	:	H ₃ CCOONa 0,1 M
Débit	:	0,5 ml/min.
10 Injection	:	25 μ l après filtration à 0,22 μ
Détection	:	Réfractomètre différentiel
Acquisition données	:	Peaknet Dionex

L'étalonnage de la colonne est réalisé grâce à des étalons de polyacrylates (Polymer Laboratories).

La dégradabilité du polymère dans les conditions du test est mesurée par le déplacement du pic observé en chromatographie liquide vers les masses moléculaires plus faibles.

Ce déplacement est quantifié à travers un indice de dégradabilité I_{1000} , défini de la façon suivante :

- Masse initiale du polymère : M_i
- 25 - Masse finale du polymère : M_f
- Nombres de coupures : $n_c = \frac{M_i}{M_f} - 1$
- Degré polymérisation initial : $dp = \frac{M_i}{M_{mono}}$
- avec M_{mono} : masse du monomère "moyen"
- Indice de dégradabilité : $I_{1000} = \frac{n_c}{dp} \times 1000$

30

$$\text{soit : } I_{1000} = \left(\frac{M_i}{M_f} - 1 \right) \times \frac{M_{mono}}{M_i} \times 1000$$

1 - Dégradation alcaline

L'échantillon de polymère est mis en solution dans un tampon borate pH 12 0,08 M à raison de 10 mg de polymère pour 10 ml de solution tampon.

5 Chaque essai est ensuite mis sous agitation magnétique dans un bain thermostaté à la température voulue pendant un temps déterminé.

L'analyse est réalisée par chromatographie liquide (voir précédemment) directement sur un prélèvement du milieu réactionnel après neutralisation par HCl 0,1 M, à raison de 1 ml de HCl pour 1 ml de prélèvement.

10

2 - Dégradation microbiologique

Test de respiration : méthode de Warburg

L'évaluation de la respiration de *C tropicalis* sur un polyacrylate s'effectue dans des fioles de Warburg (contenance totale de 3 ml) comprenant 1,3 ml de
15 tampon phosphate 0,1 M pH 6, 1 ml de suspension de levure (environ 3 mg poids sec) et 0,5 ml de polyacrylate à 1,12 g.l⁻¹ (concentration finale de 200 ppm).

Des tests témoins sont effectués en parallèle :

- 20 - une fiole ne contenant que du tampon phosphate (2,8 ml) permet de mesurer les variations de pression atmosphérique,
- la respiration endogène est mesurée dans une fiole ne contenant que du tampon phosphate (1,8 ml) et la suspension de levure (1 ml),
- la respiration due à des contaminants éventuellement présents dans la
25 solution d'acrylate est également évaluée par un test comprenant l'acrylate (0,5 ml) et le tampon phosphate (2,3 ml),
- les fioles sont soumises à agitation dans un bain-marie à 30°C,
- les mesures de variation de pression dues à l'apparition de CO₂, révélateur du métabolisme de l'acrylate par la levure, sont effectuées
30 toutes les 15 minutes.

Test d'assimilation : cultures de flores complexes sur polyacrylate

Ces cultures sont mises en oeuvre sur un milieu minéral classique
($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 3 g ; $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,1 g ; NaCl 1 g ; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,1 g ;
5 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,1 g ; CoCl_2 0,1 g ; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 10 mg ; $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$
10 mg ; H_3BO_3 10 mg ; $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 2 mg ; q.s.p. 1 litre d'eau distillée)
associé à du tampon phosphate 0,1 M pH 7 dans les proportions 2/98. Le
polyacrylate testé est à une concentration finale de 500 ppm.

Les boues de la station d'épuration* sont diluées au tiers dans du tampon
10 phosphate 0,1 M, pH 7, avec 100 mg.l^{-1} d'échantillon de polyacrylate à tester,
puis la culture est repiquée sur un milieu à 500 mg.l^{-1} de polyacrylate à tester.
Les fioles sont incubées à 30°C dans des tubes de Monod sous agitation
transversale et repiquées au bout d'une semaine. Les cultures se poursuivent
alors pendant 30 jours dans les mêmes conditions.

15

* Station d'épuration de Trets, Var, France.

3 - Evaluation de l'aptitude à la complexation du calcium

Le principe de ce test consiste à mesurer l'aptitude d'un polymère donné à
20 empêcher la formation d'un précipité de CaSO_4 à partir de sulfate de sodium et
de chlorure de calcium.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

25 - **Exemples**

1 - Synthèse des poly-télomères en phase solvant

Dans un ballon bicol de 100 ml muni d'un réfrigérant et d'une arrivée
d'azote, on introduit 50 ml de THF (tétrahydrofuranne), l'acide acrylique,
30 l'agent de transfert multifonctionnel et l'AIBN (Azo bis-isobutyronitrile).

Le mélange réactionnel est dégazé par une succession de cycles de vide et
d'azote, puis placé dans un bain d'huile thermostaté à 70°C . La polymérisation

7

se déroule en batch à reflux du solvant (THF). Après 12 heures de réaction, les mélanges réactionnels sont concentrés à l'évaporateur rotatif puis précipités dans l'éther éthylique, filtrés (fritté n°5), et séchés à l'étuve sous vide ($5 \cdot 10^{-2}$ bar) pendant un minimum de 6 heures.

5 Le tableau ci-dessous précise les natures et les quantités des réactifs :

Référence	Ac. acrylique Quantité, g	Agent de transfert	Agent de transfert quantité, g	AIBN quantité, g	Mn
BG104	11,52	4RSH	2,44	0,27	2 876
BG106	5,76	4RSH	2,44	0,13	1 459
CL17	5	2RSH	0,46	0,11	1 841
CL19	5	4RSH	1,08	0,12	2 187
CL35	5	3RSH	1,03	0,23	1 733

4RSH = PETTMP = pentaérythritol-tétrakis-(3-mercaptopropionate)

3RSH = TMPTMA = triméthylol-propane-tris-(2-mercptoacétate)

10 2RSH = EGBTG = éthylène-glycol-bis-mercptoacétate

Les structures obtenues sont les suivantes :

Référence	Nombre de branches	Structure	n
BG104	4	$\text{—C—}(\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_2\text{CHCOOH})_n\text{H})_4$	8
BG106	4	$\text{—C—}(\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_2\text{CHCOOH})_n\text{H})_4$	4
CL19	4	$\text{—C—}(\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_2\text{CHCOOH})_n\text{H})_4$	5
CL17	2	$\text{—}(\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{S}(\text{CH}_2\text{CHCOOH})_{20})_2$	-
CL35	3	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{—C—}(\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{S}(\text{CH}_2\text{CHCOOH})_{10})_3 \\ \end{array}$	-

15 BG104 et 106 ainsi que CL19 sont construits sur le penta-érythritol-tétramercapto-propionate.

8

CL17 est construit sur le glycol-dimercaptoacétate.

CL35 est construit sur le triméthylolpropane-trimercaptoacétate.

2 - Dégradation alcaline des polymères

5

Hydrolyse alcaline : pH12, 40 °C

Echantillon	M _i (à t = 0)	M _f (à t = 120 min.)
BG104	3180	1400
CL17	1850	1600
CL19	1980	1350
CL35	1570	1350

Hydrolyse alcaline : pH12, 60 °C

Echantillon	M _i (à t = 0)	M _f (à t = 180 min.)
BG104	3180	1300
CL17	1850	1500
CL19	1980	1300
CL35	1570	1360

10

Ces résultats indiquent qu'il y a bien diminution de la masse moléculaire sous l'action de l'hydrolyse alcaline, en particulier pour le poly-télomère BG104.

3 - Dégradation microbiologique

15

Le poly-télomère BG104 a été évalué en dégradation microbiologique dans les conditions décrites précédemment. Deux types de résultats ont été obtenus :

a - *Test de respiration (méthode de Warburg)*

20

Le poly-télomère BG104 a par ailleurs été utilisé comme substrat carboné pour des cultures de *Candida tropicalis* comparativement à du glucose témoin facilement métabolisé, et à un polyacrylate de référence.

25

Les valeurs de respiration sont les suivantes :

Substrat	Nature	Respiration $\mu\text{l O}_2/\text{h.mg de cellules}$
Glucose	-	17,3
BG104	voir précédemment	3,1
Norasol 4500	homopolymère ac. acrylique	0

Comparativement à un polyacrylate standard qui ne provoque aucune
5 respiration, le poly-télomère BG104 présente un taux spécifique de respiration
proche de 18 % de celui du glucose, ce qui indique une nette augmentation de
la biodégradabilité.

b - Test d'assimilation

10 Le poly-télomère BG104 a été utilisé comme substrat carboné pour des
cultures de micro-organismes issus de boues de stations d'épuration, et analysé
en chromatographie liquide de façon comparative après 15 jours de culture.

L'analyse des résultats indique que 27 % du poly-télomère a été dégradé
par la flore complexe présente dans le milieu de culture. Le lavage de la
15 biomasse par une solution saline appropriée ne révèle aucune trace de
polymère, preuve qu'il y a bien eu dégradation, et non pas simple adsorption
du polymère.

4 - Aptitude à la complexation du calcium

Deux solutions aqueuses sont préparées à partir d'eau distillée, pour
20 contenir les sels suivants :

Solution A : $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 64,9 g/l + MgCl_2 0.5g/l

Solution B : Na_2SO_4 62,7 g/l

Dans un flacon de 500 ml, on introduit 400 ml d'eau distillée à laquelle
on ajoute 50 ml de solution A, progressivement, en agitant, et ensuite 50 ml de
25 solution B. Dans un flacon servant de témoin, on n'ajoute plus rien, tandis que
dans les autres flacons, on ajoute une certaine quantité d'agent antitartre. Au
temps $t = 0$, après homogénéisation des solutions, on prélève quelques ml de
solution et on y dose le calcium et le magnésium. Les flacons sont bouchés puis

10

laissés au repos pendant 7 jours. On prélève alors quelques ml de liqueur surnageante et on redose le calcium et le magnésium.

La concentration des ions est mesurée par spectrométrie d'émission à l'aide de la technique ICP (Inductively Coupled Plasma).

5

Tableau de résultats :

Réf.	ppm	Teneur en Ca ²⁺ en ppm à t=0	Teneur en Ca ²⁺ en ppm à t=7 jours
	0,1	1 650	1 050
BG104	0,2	1 620	1 560
	0,4	1 600	1 610
	0,1	1 680	990
BG106	0,2	1 650	1 290
	0,4	1 640	1 610
	0,1	1 550	1 450
CL17	0,2	1 600	1 650
	0,4	1 650	1 700
	0,1	1 500	1 400
CL19	0,2	1 600	1 650
	0,4	1 600	1 650
	0,1	1 700	1 350
CL35	0,2	1 650	1 650
	0,4	1 600	1 650
	0,1	1660	960
Norasol 4500	0,2	1640	1450
	0,4	1670	1630
Témoin		1660	900

Interprétation :

10

A 0,1 ppm de polyacrylate, tous les composés sont meilleurs que le composé de référence avec le classement suivant :

Norasol 4500 < BG106 < BG104 < CL35 < CL19 < CL17

15

A 0,2 ppm de polyacrylate tous les composés sauf le BG106 sont meilleurs que le composé de référence avec le classement suivant :

BG106 < Norasol 4500 < BG104 < CL35 = CL19 = CL17

A 0,4 ppm de polyacrylate tous les composés y compris le composé de référence inhibent totalement la formation de CaSO_4 sauf le BG106 avec le classement suivant :

5 BG106 < Norasol 4500 = BG104 = CL35 = CL19 = CL17

REVENDICATIONS

1. Polymères polycarboxyliques hydrophiles à dégradabilité améliorée répondant à la structure générale suivante :
- 5 COEUR(A)-[LIAISON FRAGILE-(C)-X-CHAÎNE POLYCARBOXYLIQUE (B)]_n
constituée d'un coeur biodégradable (A) auquel sont rattachées des chaînes polycarboxyliques (B) par des liaisons (C) facilement dégradables par hydrolyse alcaline ou enzymatique, ou par coupure oxydative, X est un agent de transfert.
- 10
2. Polymères hydrophiles selon la revendication 1 caractérisés en ce que le nombre de branches n est compris entre 2 et 10.
3. Polymères hydrophiles selon la revendication 1 ou 2 caractérisés en ce que
15 les chaînes polyacryliques sont des homopolymères d'acide acrylique dont le degré de polymérisation est inférieur ou égal à 20.
4. Polymères hydrophiles selon la revendication 1 ou 2 caractérisés en ce que les chaînes polyacryliques sont des copolymères d'acide acrylique et
20 d'autres monomères tels que des monomères carboxyliques insaturés, de l'anhydride maléique, des monomères vinyliques ou acryliques ou des monomères diéniques tels que l'isoprène ou le butadiène, dont le degré de polymérisation est inférieur ou égal à 20.
- 25 5. Polymères hydrophiles selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que le lien (X) entre la molécule comportant une liaison fragile, et la chaîne polycarboxylique est constitué par un atome de soufre.

6. Polymères hydrophiles selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que la liaison fragile est une liaison hydrolysable par voie alcaline ou enzymatique telle qu'une liaison ester, amide, thioester ou thioamide ou sécable par oxydation chimique ou biologique telle qu'une double ou triple liaison.
7. Polymères hydrophiles selon l'une quelconque des revendications précédentes, construits sur le penta-érythritol-tétramercapto-propionate.
8. Polymères hydrophiles selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, construits sur le triméthylolpropane-trimercaptoacétate.
9. Polymères hydrophiles selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, construits sur le glycol-dimercaptoacétate.
10. Utilisation de polymères hydrophiles selon l'une des revendications 1 à 9, dans les compositions pour la détergence.
11. Polymères hydrophiles selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisés en ce qu'ils sont réticulés par des agents difonctionnels pour former des polymères carboxyliques utilisables comme superabsorbants.



21

22

23

24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte of Application No

PCT/FR 00/02265

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F20/04 C11D3/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 98 55576 A (UNILEVER) 10 December 1998 (1998-12-10)	
A	EP 0 250 896 A (RÖHM GMBH) 7 January 1988 (1988-01-07)	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 November 2000

Date of mailing of the international search report

16/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cauwenberg, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/02265

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9855576	A	10-12-1998	AU 7767198 A BR 9809924 A EP 0986630 A	21-12-1998 01-08-2000 22-03-2000
EP 250896	A	07-01-1988	DE 3620149 A AT 55614 T DE 3764323 D WO 9313146 A DK 296887 A FI 872622 A,B, NO 871407 A,B, US 4839417 A	17-12-1987 15-09-1990 20-09-1990 08-07-1993 15-12-1987 15-12-1987 15-12-1987 13-06-1989

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. : Internationale No
PCT/FR 00/02265

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08F20/04 C11D3/36

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 98 55576 A (UNILEVER) 10 décembre 1998 (1998-12-10)	
A	EP 0 250 896 A (RÖHM GMBH) 7 janvier 1988 (1988-01-07)	

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

7 novembre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

16/11/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Cauwenberg, C

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Données relatives aux membres de familles de brevets

International No

PCT/FR 00/02265

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9855576 A	10-12-1998	AU 7767198 A	21-12-1998
		BR 9809924 A	01-08-2000
		EP 0986630 A	22-03-2000
EP 250896 A	07-01-1988	DE 3620149 A	17-12-1987
		AT 55614 T	15-09-1990
		DE 3764323 D	20-09-1990
		WO 9313146 A	08-07-1993
		DK 296887 A	15-12-1987
		FI 872622 A,B,	15-12-1987
		NO 871407 A,B,	15-12-1987
		US 4839417 A	13-06-1989

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire TS/fo-AM1518	POUR SUITE voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après A DONNER	
Demande internationale n° PCT/FR 00/ 02265	Date du dépôt international(jour/mois/année) 07/08/2000	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 12/08/1999
Déposant ATOFINA		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 2 feuilles.

☒ Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. Base du rapport

- a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.
- ☐ la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.
- b. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :
- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- ☐ déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).
3. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le **titre**,

- ☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.
- ☐ Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'**abrégé**,

- ☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant
- ☐ le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure **des dessins** à publier avec l'abrégé est la Figure n°

- ☐ suggérée par le déposant.
- ☐ parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.
- ☐ parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

☐ Aucune des figures n'est à publier.



RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT 00/02265

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08F20/04 C11D3/36

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 98 55576 A (UNILEVER) 10 décembre 1998 (1998-12-10)	
A	EP 0 250 896 A (RÖHM GMBH) 7 janvier 1988 (1988-01-07)	

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

7 novembre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

16/11/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Cauwenberg, C



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT 00/02265

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9855576 A	10-12-1998	AU 7767198 A BR 9809924 A EP 0986630 A	21-12-1998 01-08-2000 22-03-2000
EP 250896 A	07-01-1988	DE 3620149 A AT 55614 T DE 3764323 D WO 9313146 A DK 296887 A FI 872622 A, B, NO 871407 A, B, US 4839417 A	17-12-1987 15-09-1990 20-09-1990 08-07-1993 15-12-1987 15-12-1987 15-12-1987 13-06-1989



TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)



Référence du dossier du déposant ou du mandataire TS/fo-AM1518	POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/FR00/02265	Date du dépôt international (jour/mois/année) 07/08/2000	Date de priorité (jour/mois/année) 12/08/1999
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C08F20/04		
Déposant ATOFINA et al		

1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.
2. Ce RAPPORT comprend 5 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.
 - ☐ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).

Ces annexes comprennent feuilles.

3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:

- I ☒ Base du rapport
- II ☐ Priorité
- III ☒ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- IV ☐ Absence d'unité de l'invention
- V ☒ Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- VI ☐ Certains documents cités
- VII ☐ Irrégularités dans la demande internationale
- VIII ☐ Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 28/02/2001	Date d'achèvement du présent rapport 16.08.2001
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé Hollender, C N° de téléphone +49 89 2399 8165 



RAPPORT D'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

Demande internationale n° PCT/FR00/02265

I. Base du rapport

1. En ce qui concerne les **éléments** de la demande internationale (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent rapport comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications (règles 70.16 et 70.17)*):

Description, pages:

1-11 version initiale

Revendications, N°:

1-11 version initiale

2. En ce qui concerne la **langue**, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.

Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: , qui est :

- ☐ la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
- ☐ la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).
- ☐ la langue de la traduction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou 55.3).

3. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acide aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des séquences :

- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- ☐ déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences Présenté par écrit, a été fournie.

4. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- ☐ de la description, pages :
- ☐ des revendications, n°s :
- ☐ des dessins, feuilles :



**RAPPORT D'EXAMEN
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR00/02265

5. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport)

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

III. Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle

1. La question de savoir si l'objet de l'invention revendiquée semble être nouveau, impliquer une activité inventive (ne pas être évident) ou être susceptible d'application industrielle n'a pas été examinée pour ce qui concerne :

☐ l'ensemble de la demande internationale.

☒ les revendications n°s 11.

parce que :

☐ la demande internationale, ou les revendications n°s en question, se rapportent à l'objet suivant, à l'égard duquel l'administration chargée de l'examen préliminaire international n'est pas tenue d'effectuer un examen préliminaire international (*préciser*) :

☐ la description, les revendications ou les dessins (*en indiquer les éléments ci-dessous*), ou les revendications n°s en question ne sont pas claires, de sorte qu'il n'est pas possible de formuler une opinion valable (*préciser*) :

☒ les revendications, ou les revendications n°s 11 en question, ne se fondent pas de façon adéquate sur la description, de sorte qu'il n'est pas possible de formuler une opinion valable.

☐ il n'a pas été établi de rapport de recherche internationale pour les revendications n°s en question.

2. Le listage des séquences de nucléotides ou d'acides aminés n'est pas conforme à la norme prévue dans l'annexe C des instructions administratives, de sorte qu'il n'est pas possible d'effectuer un examen préliminaire international significatif:

☐ le listage présenté par écrit n'a pas été fourni ou n'est pas conforme à la norme.

☐ le listage sous forme déchiffrable par ordinateur n'a pas été fourni ou n'est pas conforme à la norme.

V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration



**RAPPORT D'EXAMEN
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR00/02265

Nouveauté	Oui : Revendications 1-10
	Non : Revendications
Activité inventive	Oui : Revendications 1-10
	Non : Revendications
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-10
	Non : Revendications

2. Citations et explications
voir feuille séparée



Concernant le point V

Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

Les documents cités dans le rapport de recherche international sont numérotés comme suit:

D1: WO-A-9855576

D2: EP-A-0250896

En se basant sur le contenu de la description pour interpréter le libellé et déterminer la portée réelle de la revendication 1 indépendante, il apparaît que l'objet de ladite revendication n'est pas divulgué dans les documents D1 et D2 et ne découle pas d'une manière évidente du contenu et de l'enseignement de l'un quelconque de ces documents ou de leur combinaison (art. 33(2) et (3) PCT). En effet, aucun de ces documents ne divulgue ou ne préconise la mise en oeuvre d'un agent de transfert multifonctionnel tels que ceux mis en oeuvre dans la présente demande.

Les revendications 2 à 9 dépendent directement ou indirectement de la revendication 1 et satisfont donc également, en tant que telles, aux conditions requises par le PCT en ce qui concerne la nouveauté et l'activité inventive.

